

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3428943 A1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**G11B 5/72**

⑳ Aktenzeichen: P 34 28 943.7 -  
㉑ Anmeldetag: 6. 8. 84  
㉒ Offenlegungstag: 28. 2. 85

DE 3428943 A1

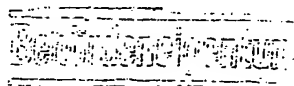
③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
09.08.83 JP P144413-83

⑦① Anmelder:  
TDK Corporation, Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

Nishimatsu, Masaharu, Komoro, Nagano, JP; Ide,  
Toshiaki, Saku, Nagano, JP; Kubota, Yuichi,  
Komoro, Nagano, JP; Saito, Yoshiaki; Shimada,  
Shigeru, Saku, Nagano, JP



⑤④ Magnetisches Aufzeichnungsmedium

Es wird ein magnetisches Aufzeichnungsmedium beschrieben, welches ein transparentes Kunststoffoliensubstrat umfaßt sowie eine Grundierungsbeschichtung auf dem Substrat und eine magnetische Beschichtung für die magnetische Aufzeichnung auf der Grundierungsbeschichtung. Die Grundierungsbeschichtung wird erhalten durch Dispergieren von Ruß in einem durch Bestrahlung härtbaren Beschichtungsmaterial, bestehend im wesentlichen aus mindestens einem Oligomeren oder Polymeren, enthaltend mindestens eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung pro Molekül, gefolgt von einer Härtung der gebildeten Dispersion durch Bestrahlung.

DE 3428943 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einem transparenten Kunststofffoliensubstrat, einer Grundierungsbeschichtung auf dem Substrat und einer magnetischen Beschichtung für die magnetische Aufzeichnung auf der Grundierungsbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundierungsbeschichtung erhalten wird durch Dispersion von Ruß in einem durch Bestrahlung härtbaren Beschichtungsmaterial aus im wesentlichen mindestens einem Oligomeren oder Polymeren, enthaltend mindestens eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung pro Molekül, und Härten der erhaltenen Dispersion durch Bestrahlung.
2. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß in einer Menge von 5 bis 200 Gew.Teilen/100 Gew.Teile Beschichtungsmaterial dispergiert ist.
3. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligomere oder Polymere mindestens zwei Acryloylgruppen oder Methacryloylgruppen pro Molekül enthält und ein Molekulargewicht von mindestens 200 pro Acryloylgruppe oder Methacryloylgruppe aufweist.
4. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial im wesentlichen aus mindestens zwei Verbindungen besteht, welche ausgewählt sind aus der Gruppe (A): Verbindung, enthaltend mindestens zwei durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindungen und mit einem Molekulargewicht von mindestens 5000, (B): Verbindung, enthaltend mindestens eine durch Bestrahlung

härtbare, ungesättigte Doppelbindung, mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 und weniger als 5000, und (C): Verbindung, enthaltend mindestens eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, mit einem Molekulargewicht von weniger als 400.

5. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial 0 bis 90 Gew.% der Verbindung (A) umfaßt sowie 0 bis 80 Gew.% der Verbindung (B) und 0 bis 50 Gew.% der Verbindung (C).

6. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial 20 bis 95 Gew.% der Verbindung (A) enthält und 5 bis 80 Gew.% der Verbindung (B).

7. Magnetisches Aufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial 1 bis 10 Gew.% eines Photosensibilisators für die Photopolymerisation enthält.

05-10-84

3

3428943

1A-4679

TDK-236  
(880019)

TDK CORPORATION  
Tokyo, Japan

---

Magnetisches Aufzeichnungsmedium

---

Die Erfindung betrifft ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit ausgezeichneten antistatischen Eigenschaften und einer glatten Oberfläche sowie mit guten elektrischen Charakteristika.

Die meisten der derzeit erhältlichen, magnetischen Aufzeichnungsmedien, z.B. Audiobänder, Videobänder oder Magnetplatten, werden gewöhnlich dadurch hergestellt, daß man auf ein Foliensubstrat, z.B. eine Kunststoffolie aus Polyester, Polyvinylchlorid oder dergl., oder auf

Papier ein Beschichtungsmaterial aufbringt, welches ein magnetisierbares Metallpulver, z.B. Eisenoxid, enthält, gefolgt von einer Orientierungsstufe, einer Trocknungsstufe, einer Kalanderstufe und, falls erforderlich, einer Härtungsstufe.

Es wurden verschiedene thermoplastische Harze oder wärmehärtbare Harze als Bindemittel für das Beschichtungsmaterial verwendet. Es geschieht jedoch häufig, daß die Haftung nur unzureichend ist, weil die Konzentration des Pigments im Beschichtungsmaterial hoch ist oder weil die Oberfläche des Foliensubstrats nicht adäquat benetzt wird. Daher kann es im Falle einer starken und momentanen Belastung des Magnetbandes dazu kommen, daß die magnetische Beschichtung sich ablöst.

Es wurde vorgeschlagen, eine nichtmagnetische Grundierungsbeschichtung auf dem Foliensubstrat vorzusehen, um die Haftung zu verbessern. Verschiedene thermoplastische Harze oder wärmehärtbare Harze wurden als Harzbindemittel für die Ausbildung dieser Grundierungsbeschichtung verwendet. Im Falle einer Grundierung mit einem thermoplastischen Harz besteht das Problem, daß bei Anwendung eines magnetischen Beschichtungsmaterials mit einem Gehalt einer beträchtlichen Menge eines Lösungsmittels die zuvor ausgebildete Grundierungsbeschichtung leicht quillt oder durch das Lösungsmittel aufgelöst wird, so daß die Beschichtung ungleichmäßig wird und die glatte Oberfläche der magnetischen Schicht verlorenght. Falls ein wärmehärtbares Harz als Grundierung verwendet wird, so kann zwar dieses Problem vermieden werden, es bestehen jedoch erhebliche industrielle Nachteile, da die Wärmehärtungsbehandlung eine relativ lange Zeitdauer erfordert, so daß es nicht möglich ist, die magnetische Beschichtung kontinuierlich und unmittelbar anschließend aufzubringen.

Das vorerwähnte Problem der Grundierungsbehandlung des magnetischen Aufzeichnungsmediums kann gelöst werden durch Verwendung eines vorbestimmten, durch Bestrahlung härtbaren Harzes als Bindemittel für die Ausbildung der Grundierungsbeschichtung. Es ist dabei möglich, eine Grundierungsbeschichtung herzustellen, welche eine vorzügliche Lösungsmittelfestigkeit aufweist und welche vorzüglich anhaftet. Dies gelingt durch eine Behandlung während einer kurzen Zeitdauer, so daß die magnetische Beschichtung kontinuierlich und unmittelbar danach aufgebracht werden kann. Man erhält auf diese Weise ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einer vorzüglichen, glatten Oberfläche, mit guten elektrischen Eigenschaften und hoher mechanischer Festigkeit.

Somit wird also ein magnetisches Aufzeichnungsmedium auf folgende Weise hergestellt. Zunächst wird eine nichtmagnetische Grundierungsbeschichtung auf ein Substrat aufgebracht. Erst danach wird die magnetische Beschichtung ausgebildet. Dabei kann der vorerwähnte Effekt hinsichtlich der Eigenschaften des magnetischen Aufzeichnungsmediums erhalten werden. Bei der Ausbildung der Grundierungsbeschichtung erfolgt eine Bestrahlung eines strahlungshärtbaren Beschichtungsmaterials, z.B. eines Beschichtungsmaterials mit einem oder mehreren Oligomeren oder Polymeren, enthaltend mindestens zwei (Meth)Acryloylgruppen mit einem Molekulargewicht von jeweils mindestens 200, und, falls erforderlich, kann ein Lösungsmittel oder ein Photopolymerisationsstarter verwendet werden.

Wenn auf diese Weise ein Substrat beschichtet wird und die Beschichtung danach bestrahlt wird, so unterliegt das Grundierungs-Beschichtungsmaterial einer sofortigen

05.05.84

3428943

- 4 -

Vernetzung, und man erhält eine Beschichtung mit einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur. Die so gebildete Beschichtung unterliegt keiner Quellung, selbst wenn sie mit einem Lösungsmittel in Berührung kommt zur Zeit der Aufbringung der magnetischen Beschichtung. Es ist somit möglich, eine äußerst glatte, magnetische Beschichtung zu erhalten.

Das so erhaltene, magnetische Aufzeichnungsmedium hat eine vorzügliche, glatte Oberfläche und eine gute Haftung. Wenn jedoch ein solches Aufzeichnungsmedium als Magnetband verwendet wird, so kommt es zu einer elektrostatischen Aufladung durch Reibung. Wenn ein bereits aufgewickeltes Band im Betrieb abgewickelt wird, so wird eine sog. elektrostatische Ablösungsladung erzeugt, wenn die magnetischen Flächen sich von den Substratflächen trennen. Hierdurch werden Staubteilchen, andere Fremdkörper und feine Pulvertelchen, welche vom Substrat oder von der magnetischen Oberfläche herabgefallen sind, leicht auf der magnetischen Oberfläche abgeschieden, und es kommt zu Ausfällen. In jüngster Zeit ist die Dicke der Substratfolie häufig äußerst gering, z.B.  $11\text{ }\mu\text{m}$  oder darunter. Es werden in diesem Fall extrem dünne Hochleistungs-Magnetbeschichtungen auf die Oberfläche aufgebracht. Es ist daher erforderlich, den Abstand zwischen dem Magnetkopf und der magnetischen Oberfläche des Bandes für eine Hochfrequenzaufzeichnung auf ein Minimum zu bringen. Wenn in einem solchen Fall auch nur eine kleine Menge Fremdkörper oder Staubteilchen vorliegt, so hat dies einen beträchtlichen Einfluß auf den Abstand und führt zu Signalausfällen.

Darüber hinaus hat ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einer dünnen, magnetischen Beschichtung auf einer

Grundierungsschicht eine beträchtliche Lichtdurchlässigkeit. Dies führt zu Betriebsfehlern einer optischen Steuerung, z.B. einer automatischen Stoppsteuerung des Videobandes oder eines Meßbandes.

Diese Nachteile können dadurch überwunden werden, daß man auf der rückwärtigen Seite des Substrats, d.h. auf der der magnetischen Beschichtung abgewandten Seite, eine rückwärtige Beschichtung aufbringt und ein leitfähiges Pulver, z.B. Ruß, in der rückwärtigen Beschichtung dispergiert. Man erhält auf diese Weise ein magnetisches Aufzeichnungsmedium mit einer vorbestimmten, elektrischen Leitfähigkeit. Die rückwärtige Beschichtung wird jedoch als gesonderte Schicht aufgebracht, unabhängig von der Grundierungsbeschichtung. Dies erfordert eine zusätzliche Stufe.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein magnetisches Aufzeichnungsmedium zu schaffen, welches günstige elektrostatische Eigenschaften aufweist, und zwar auch ohne die vorerwähnte, rückwärtige Beschichtung, und welche nur zu minimalen Signalausfällen Anlaß gibt.

Erfindungsgemäß wird ein magnetisches Aufzeichnungsmedium geschaffen, welches als Substrat eine transparente Kunststoffolie umfaßt und welches eine Grundierungsbeschichtung auf dem Substrat umfaßt und eine magnetische Beschichtung für die magnetische Aufzeichnung auf der Grundierungsbeschichtung. Die Grundierungsbeschichtung wird ausgebildet unter Dispersion von Ruß in einem durch Strahlung härtbaren Beschichtungsmaterial. Letzteres besteht im wesentlichen aus mindestens einem Oligomeren oder Polymeren, enthaltend mindestens eine strahlungshärtbare, ungesättigte Doppelbindung pro Molekül. Die



10 10 10

3428943

8  
- 8 -

erhaltene Dispersion wird durch Bestrahlung gehärtet.

Die vorliegende Erfindung führt somit zu einem magnetischen Aufzeichnungsmedium mit geringen elektrostatischen Eigenschaften, einer vorzüglich glatten Oberfläche und einer guten Haftung der magnetischen Schicht. Dies gelingt dadurch, daß man eine Grundierungsbeschichtung verwendet, in der Ruß in einem durch Strahlung härtbaren Beschichtungsmaterial beschichtet ist. Dieses Material umfaßt Moleküle mit strahlungsempfindlichen (strahlungshärtbaren) Doppelbindungen.

Das elektrisch leitfähige Material wird nur in der Grundierungsbeschichtung dispergiert und nicht in der magnetischen Beschichtung. Dennoch ist der Oberflächenwiderstand der magnetischen Beschichtung bei Gegenwart der beschriebenen Grundierungsbeschichtung wesentlich herabgesetzt. Es ist somit möglich, die elektrostatische Aufladung und die damit verbundenen Probleme, z.B. das Anhaften des Bandes oder die beschriebenen Signalausfälle, zu vermeiden. Es ist ferner möglich, ein Problem zu überwinden, welches darin besteht, daß der Bandwickelvorgang sich während des Gebrauchs oder während des Herstellungsprozesses verschlechtert.

Ferner macht Ruß das Aufzeichnungsmedium opak, d.h. lichtundurchlässig. Hierdurch werden die oben erwähnten Probleme hinsichtlich des Betriebsfehlers durch fehlerhafte Signale bei optischer Steuerung vermieden.

Die Harzkomponente des durch Bestrahlung härtbaren Beschichtungsmaterials, welches erfindungsgemäß eingesetzt wird, umfaßt Oligomere oder Polymere, welche mindestens eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbin-

dung pro Molekül enthalten, z.B. eine acrylische Doppelbindung, eine Doppelbindung vom Allyl-Typ, eine Malein-Doppelbindung oder eine andere, durch Bestrahlung härtbare Doppelbindung. Es ist bevorzugt, eine Verbindung zu wählen, welche mindestens zwei (Meth)Acryloylgruppen pro Molekül enthält, deren Molekulargewicht mindestens 200 pro Acryloylgruppe beträgt. Falls das Molekulargewicht pro (Meth)Acryloylgruppe weniger als 200 beträgt, so neigt die Harzkomponente dazu, zur Zeit der Vernetzungsreaktion (Härtungsreaktion) in beträchtlichem Maße volumetrisch zu schrumpfen. Dies führt dazu, daß das Substrat sich kräuselt, d.h. zu einer schlechten Dimensionsstabilität und zu einer Beeinträchtigung der Anhaftung der magnetischen Beschichtung.

Unter den Monomeren mit niederem Molekulargewicht finden sich viele Verbindungen mit einem niedrigen Siedepunkt, welche dazu neigen, während der Trocknung und Härtung zu verdampfen. Sie bergen sich in sich eine Anzahl industrieller Probleme. Dennoch kann man mit solchen Monomeren mit niedrigem Molekulargewicht vorzügliche Eigenschaften verwirklichen, wenn man sie in Kombination mit einer Harzkomponente mit hohem Molekulargewicht einsetzt.

Falls man zwei oder mehrere durch Bestrahlung härtbare Oligomere oder Polymere in Kombination einsetzt, so ist es besonders vorteilhaft, ein durch Bestrahlung härtbares Beschichtungsmaterial zu verwenden, welches mindestens zwei Komponenten aufweist, die ausgewählt sind aus der Gruppe der folgenden Komponenten (A), (B) und (C).

(A) Verbindung mit mindestens zwei durch Bestrahlung härtbaren, ungesättigten Doppelbindungen und einem Molekulargewicht von mindestens 5000 und vorzugsweise mindestens 8000;

(B) Verbindung, enthaltend mindestens eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 und weniger als 5000 und vorzugsweise 600 bis 3000; und

(C) Verbindung, enthaltend mindestens eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, mit einem Molekulargewicht von weniger als 400.

Es ist besonders bevorzugt, daß das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial mindestens zwei Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe (A), (B) und (C), enthält, und zwar in den jeweiligen Mengen von 0 bis 90 Gew.% der Komponente (A), 0 bis 80 Gew.% der Komponente (B) und 0 bis 50 Gew.% der Komponente (C). Ferner ist es möglich, ein durch Bestrahlung härtpbares Beschichtungsmaterial zu verwenden, welches die Komponenten (A) und (B) in Mengen von 20 bis 95 Gew.% der Komponente (A) und 5 bis 80 Gew.% der Komponente (B) enthält. Das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial kann 1 bis 10 Gew.% eines Photosensibilisators für die Photopolymerisation enthalten.

Spezifische Beispiele dieser Verbindungen seien im folgenden erläutert.

(I) Ein Reaktionsprodukt, erhalten durch Umsetzung eines Moleküls einer Verbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe pro Molekül mit einer Isocyanatgruppe, mindestens eines Moleküls einer Polyisocyanatverbindung, gefolgt von einer Umsetzung mit mindestens einem Molekül eines Monomeren, enthaltend eine Gruppe, welche mit einer Isocyanatgruppe reaktiv ist, und mit einer durch Bestrahlung härtbaren, ungesättigten Doppelbindung:

Zu erwähnen ist ein Harz, Präpolymere, Oligomere oder Telomere mit zwei Acryl-Doppelbindungen an den Enden des Moleküls, welches erhalten wird durch Umsetzung von 2 Mol Toluoldiisocyanat mit 1 Mol eines bifunktionellen Polyethers, welcher erhalten wurde durch Addition von Propylenoxid an Propylenglykol (Adeka Polyether P-1000, Asahi Denka Kogyo K.K.), und nachfolgende Umsetzung mit 2 Mol 2-Hydroxyethyl-methacrylat.

Als Verbindung mit mindestens einer Hydroxylgruppe, die eingesetzt werden kann, sei ein polyfunktioneller Ether, z.B. Adeka Polyether P-700, P-1000 oder G-1500 (Asahi Denka Kogyo K.K.) oder Polymeg 1000 oder 650 (Quaker Oats Co.); ein Cellulosederivat, wie Nitrocellulose, Acetylcellulose oder Ethylcellulose; ein teilweise verseiftes Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymeres mit einer Hydroxylgruppe, wie Vinylite VAGH (Union Carbide Co., USA); ein Polyvinylalkohol; ein Polyvinylformal; ein Polyvinylbutyral; ein polyfunktioneller Polyester, wie Polycaprolacton PCP-0200, PCP-0240 oder PCP-0300 (Chisso Corporation); ein gesättigtes Polyesterharz, erhalten durch Veresterung einer gesättigten, mehrbasischen Säure, wie Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure oder Sebacinsäure, mit einem mehrwertigen Alkohol, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,2-Propylenglykol, Di-propylenglykol, 1,6-Hexanglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit; oder ein Acrylpolymeres, enthaltend mindestens einen Acrylester oder Methacrylester mit einer Hydroxylgruppe, als Polymerkomponente erwähnt.

Als Polyisocyanat-Verbindung seien erwähnt 2,4-Toluoldiisocyanat, 2,6-Toluoldiisocyanat, 1,4-Xyloldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat

00 00 00

3428943

12  
- 10 -

oder Desmodule L oder IL (Bayer AG).

Als Monomeres, enthaltend eine Gruppe, welche mit einer Isocyanatgruppe reagiert, sowie eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, seien erwähnt: ein Ester mit einer Hydroxylgruppe, wie 2-Hydroxyethylester, 2-Hydroxypropylester oder 2-Hydroxyoctylester der Acryl- oder Methacrylsäure; ein Monomeres, welches aktiven Wasserstoff enthält, der mit einer Isocyanatgruppe reaktiv ist, wie Acrylamid, Methacrylamid oder N-Methylolacrylamid; oder ein Monomeres, enthaltend aktiven Wasserstoff, welcher mit einer Isocyanatgruppe reagiert, und eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, wie Acrylalkohol, einen Ester der Maleinsäure mit einem mehrwertigen Alkohol oder ein Mono- oder Diglycerid einer langkettigen Fettsäure mit einer ungesättigten Doppelbindung.

II. Ein Reaktionsprodukt, erhalten durch Umsetzung eines Moleküls einer Verbindung mit mindestens einer Epoxygruppe pro Molekül mit mindestens einem Molekül eines Monomeren mit einer Gruppe, welche mit einer Epoxygruppe reagiert, sowie mit einer durch Elektronenstrahlen härtbaren Doppelbindung:

Zu erwähnen seien beispielsweise: ein Harz, ein Präpolymeres oder Oligomeres, enthaltend eine Acryl-Doppelbindung als seitenständige Gruppe im Molekül, erhalten durch Umsetzung der Acrylsäure mit einem Epoxygruppen enthaltenden, thermoplastischen Harz, erhalten durch radikalische Polymerisation von Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, so daß die Carboxylgruppe und die Epoxygruppe einer Ringöffnungsreaktion unterliegen unter Ausbildung der Acryl-Doppelbindung als seitenständige

05-08-81

13  
- 11 -

3428943

Gruppe, oder ein Harz, Präpolymeres oder Oligomeres, enthaltend eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung in der Hauptkette des Moleküls, welches erhalten wurde durch Umsetzung von Maleinsäure mit dem oben erwähnten, thermoplastischen Harz, so daß die Carboxylgruppe und die Epoxygruppe einer Ringöffnungsreaktion unterliegen unter Ausbildung einer durch Bestrahlung härtbaren, ungesättigten Doppelbindung in der Hauptkette.

Als Verbindung mit mindestens einer Epoxygruppe pro Molekül seien erwähnt ein Homopolymeres eines Acrylesters oder eines Methacrylesters, enthaltend eine Epoxygruppe, wie Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat, oder deren Copolymere mit einem anderen polymerisierbaren Monomeren; oder verschiedene andere Epoxyharze, wie Epikote 818, 1001, 1007 oder 1009 (Shell Chemical Company).

Als Monomeres, enthaltend eine Gruppe, welche mit einer Epoxygruppe reagiert, sowie eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, seien erwähnt ein Monomeres einer mehrbasischen Säure, enthaltend eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure oder Undecylensäure, sowie ein Acrylmonomeres mit einer Carboxylgruppe, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, oder ein Acrylmonomeres mit einer primären oder sekundären Aminogruppe, wie Methylaminoethylacrylat oder Methylaminoethylmethacrylat.

III. Ein Reaktionsprodukt, erhalten durch Umsetzung eines Moleküls einer Verbindung, enthaltend mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül, mit mindestens einem Molekül eines Monomeren, enthaltend eine Gruppe, die mit einer Carboxylgruppe reagiert, und eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung:

Erwähnt sei beispielsweise ein Harz, ein Präpolymeres oder ein Oligomeres, enthaltend eine Acryl-Doppelbindung im Molekül, erhalten durch Umsetzung von Glycidylmethacrylat mit einem Carboxylgruppen enthaltenden, thermoplastischen Harz, erhalten durch Lösungs-Polymerisation von Methacrylsäure, so daß die Carboxylgruppe und die Epoxygruppe an einer Ringöffnungsreaktion teilhaben, in gleicher Weise wie unter Punkt II erwähnt, und zwar unter Ausbildung einer Acryl-Doppelbindung im Molekül.

Als Verbindung mit mindestens einer Carboxylgruppe pro Molekül seien erwähnt ein Polyester, enthaltend eine Carboxylgruppe; oder ein Homopolymeres eines radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer Carboxylgruppe, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure, oder deren Copolymere mit anderen polymerisierbaren Monomeren.

Als Monomere, welche eine Gruppe enthalten, die mit einer Carboxylgruppe reagiert, sowie eine strahlungshärtbare, ungesättigte Doppelbindung, seien erwähnt Glycidylacrylat oder Glycidylmethacrylat.

IV. Eine Polyesterverbindung, enthaltend eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung in der Molekülkette:

Es seien erwähnt ungesättigte Polyesterharze, Präpolymere oder Oligomere, enthaltend eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung, wobei es sich um ein gesättigtes Polyesterharz handelt, das erhalten wird durch Veresterung der mehrbasischen Säure mit dem mehrwertigen Alkohol, wie unter Punkt I erwähnt, wobei ein Teil der mehrbasischen Säure Maleinsäure ist.

Die mehrbasische Säurekomponente und die mehrwertige Alkoholkomponente des gesättigten Polyesterharzes können die in Punkt I erwähnten Verbindungen sein. Die durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung kann durch Maleinsäure oder Fumarsäure eingebracht werden.

Das durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Polyesterharz kann erhalten werden durch Addition von Maleinsäure, Fumarsäure, usw. an mindestens eine mehrbasische Säurekomponente und mindestens eine mehrwertige Alkoholkomponente, worauf man das Gemisch einer Dehydratation unterwirft oder einer Umsetzung unter Alkoholentzug. Dies geschieht nach bekannten Verfahren, nämlich unter einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 180 bis 200°C in Gegenwart eines Katalysators, gefolgt von einer Steigerung der Temperatur auf 240 bis 280°C und Durchführung einer Kondensationsreaktion unter vermindertem Druck von 0,5 bis 1 mmHg unter Bildung des Polyesterharzes. Der Gehalt an Maleinsäure oder Fumarsäure beträgt gewöhnlich 1 bis 40 Mol-% und vorzugsweise 10 bis 30 Mol-% in der Säurekomponente, und zwar im Hinblick auf die Vernetzung während der Herstellung und im Hinblick auf die Strahlungshärtungseigenschaften.

V. Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht, enthaltend eine durch Bestrahlung härtbare, ungesättigte Doppelbindung. Eine solche Verbindung kann ebenfalls eingesetzt werden, je nach dem speziellen Verwendungszweck. Als Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht seien erwähnt Styrol, Ethylacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykol-dimethacrylat, Diethylenglykol-diacrylat, Diethylenglykol-dimethacrylat, 1,6-Hexanglykol-diacrylat, 1,6-Hexanglykol-dimethacrylat, Trimethylolpropan-triacrylat oder Trimethylolpropan-trimethacrylat. [Als Verbindungen des Punktes V dienen hauptsächlich die Verbindungen der Komponente (C).]



Das durch Bestrahlung härtbare Beschichtungsmaterial der Erfindung kann erhalten werden unter Einsatz der in Punkt I bis V erwähnten Verbindungen. Die Verbindung, welche eine acrylische Doppelbindung enthält und ein Molekulargewicht von mindestens 400 aufweist, kann allein eingesetzt werden. In einem solchen Fall kommt es jedoch aufgrund der Erhöhung des Molekulargewichts dazu, daß die Eigenschaften der Elektronenstrahl-Härtbarkeit abnehmen, und zwar in Verbindung mit der Dichte der funktionellen Gruppen. Daher ist eine höhere Bestrahlungsdosis erforderlich, und die Hitzebeständigkeit sinkt ebenfalls mit sinkenden Härtungseigenschaften. Ferner ist in einigen Fällen die Anhaftung der magnetischen Beschichtung beeinträchtigt, falls die Härtungseigenschaften gesteigert werden.

Andererseits besteht im Falle eines durch Elektronenstrahlen härtbaren Harzes mit einem Molekulargewicht von weniger als 400 das Problem der Anhaftung der magnetischen Beschichtung, obgleich die Elektronenstrahlen-Härtungseigenschaften, die Lösungsmittelfestigkeit und die Hitzebeständigkeit verbessert sind. Wenn somit eine Verbindung mit einer acrylischen Doppelbindung und einem Molekulargewicht von mindestens 400 oder weniger als 400 eingesetzt wird, und zwar allein, so ist es recht schwierig, ein Grundierungs-Beschichtungsmaterial zu erhalten, welches die obigen Erfordernisse zufriedenstellend erfüllt, und zwar in einem ausgewogenen Verhältnis mit verschiedenen Charakteristika, welche bei einem magnetischen Aufzeichnungsmedium vorliegen müssen.

Es ist nun aber relativ leichtmöglich, zufriedenstellende Härtungseigenschaften in Verbindung mit zufriedenstellender Anhaftung zu erzielen, indem man mindestens zwei Verbindungen mit unterschiedlichen Molekulargewichten kombiniert.

Falls erforderlich, kann man ein nicht-reaktives Lösungsmittel einsetzen. Hinsichtlich der Art dieses Lösungsmittels bestehen keine besonderen Beschränkungen. Das Lösungsmittel kann gegebenenfalls ausgewählt werden unter Berücksichtigung der Kompatibilität und der Löslichkeit des Bindemittels. Es seien beispielsweise erwähnt ein Keton, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon; ein Ester, wie Ethylformiat, Ethylacetat oder Butylacetat; ein Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Butanol; ein aromatischer Kohlenwasserstoff, wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol; ein Ether, wie Isopropylether, Ethylether oder Dioxan; oder ein Furan, wie Tetrahydrofuran oder Furfural. Diese Lösungsmittel können allein oder in Kombination als Lösungsmittelgemisch eingesetzt werden.

Für die magnetische Beschichtung der Erfindung eignet sich ein thermoplastisches Harz oder ein wärmehärtbares Harz als Trägermaterial. Es ist ferner möglich, das gleiche, durch Bestrahlung härtbare Harz zu verwenden, welches auch bei der Grundierungsbeschichtung eingesetzt wird. In einem solchen Fall können die Bestrahlung der Grundierungsbeschichtung und die Bestrahlung der magnetischen Beschichtung gleichzeitig durchgeführt werden.

Als Substrat, auf das die Grundierungsbeschichtung sowie die magnetische Beschichtung aufgebracht werden können, eignen sich Polyethylenterephthalat-Folien, welche derzeit allgemein als Substrate für magnetische Aufzeichnungsmedien verwendet werden, oder aber Polyimid-Folien oder Polyamid-Folien, falls eine Hitzebeständigkeit erforderlich ist. Im Falle einer Polyester-Folie kann man eine dünne Basisfolie in vielen Fällen einer monoaxialen oder biaxialen Reckbehandlung unterziehen. Ferner kann

man in einigen Fällen als Substrat ein beschichtetes Papiermaterial verwenden.

Zur Durchführung der Vernetzung oder Härtung des durch Bestrahlung härtbaren Beschichtungsmaterials der Erfindung kann man eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen durchführen, welche durch einen Elektronenstrahl-Beschleuniger erzeugt werden, oder man kann  $\gamma$ -Strahlen verwenden, welche aus  $\text{Co}^{60}$  stammen, oder  $\beta$ -Strahlen aus  $\text{Sr}^{90}$  oder Röntgenstrahlen aus einem Röntgenstrahlengenerator sowie schließlich ultraviolette Strahlen. Als Strahlungsquelle wird besonders vorteilhaft ein Elektronenstrahl verwendet, welcher mit einem Elektronenbeschleuniger erzeugt wird, oder es werden ultraviolette Strahlen eingesetzt, und zwar unter dem Gesichtspunkt der Steuerung der absorbierten Dosis und der Einfügung in eine Produktionslinie sowie unter dem Gesichtspunkt der Abschirmung der ionisierenden Strahlung.

Im Hinblick auf die Elektronencharakteristika bei der Härtung der magnetischen Schicht ist es besonders vorteilhaft, die Bestrahlung mit Hilfe eines Elektronenbeschleunigers durchzuführen, welcher eine Beschleunigungsspannung von 100 bis 750 KV und vorzugsweise 150 bis 300 KV aufweist, und zwar im Hinblick auf die Durchlässigkeit. Die absorbierte Dosis soll bei 0,5 bis 20 Mrad liegen.

Man kann dem durch Bestrahlung härtbaren Beschichtungsmaterial der vorliegenden Erfindung einen Photosensibilisator zusetzen, so daß eine Ultraviolett-Härtung möglich ist. Als Photosensibilisator kann man übliche Sensibilisatoren verwenden, wie einen Sensibilisator vom Benzoin-Typ, wie Benzoinmethylether, Benzoinethylether,

DE 3428943

3428943

19  
- 17 -

$\alpha$ -Methylbenzoin oder  $\alpha$ -Chlordesoxybenzoin; ein Keton, wie Benzophenon oder ein Acetophenon-bis-dialkylaminobenzophenon; ein Chinon, wie Anthrachinon oder Phenanthrachinon; oder ein Sulfid, wie Benzyldisulfid oder Tetramethylthiuram-disulfid. Der Photosensibilisator wird in Mengen von 0,1 bis 10Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Harzes, verwendet.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert. In den Beispielen beziehen sich Teil- und Prozentangaben, falls nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Zunächst soll die Herstellung der Harze beschrieben werden.

#### Harzherstellung (a)

100 Teile eines Copolymeren aus Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylalkohol mit einem Gewichtsverhältnis 93/2/5 und mit einem Molekulargewicht von 18 000 wird erhitzt und in 238 Teilen Toluol und 95 Teilen Cyclohexanon aufgelöst. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt und 7,5 Teile des nachstehend erläuterten TDI-Adduktes werden zugesetzt. Sodann werden 0,002 Teile Zinnoctylat und 0,002 Teile Hydrochinon zugegeben. Die Mischung wird bei 82°C unter einem Stickstoffgasstrom erhitzt, bis die Umwandlung des Isocyanats (NCO) mindestens 90% erreicht. Nach der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und durch Zusatz von 238 Teilen Methylethylketon verdünnt. Die erhaltene Harzmasse wird als Harzmasse (a) bezeichnet. Das Molekulargewicht dieses Harzes beträgt 19 200 und das Molekulargewicht pro Methacryloylgruppe beträgt etwa 4400.

### Herstellung des TDI-Adduktes

348 Teile Tolylendiisocyanat (TDI) werden auf eine Temperatur von 80°C erhitzt, und zwar in einem Vierhalskolben mit einem Volumen von 1 l unter einem Stickstoffgasstrom. Sodann gibt man 260 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat (2-HEMA), 0,07 Teile Zinnoctylat und 0,05 Teile Hydrochinon tropfenweise in das Reaktionsgefäß, während man kühlt, um die Temperatur im Reaktionsgefäß im Bereich von 80 bis 85°C zu halten. Nach beendetem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch 3 h bei 80°C gerührt, um die Umsetzung zu beenden. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsprodukt entnommen und gekühlt, wobei man ein 2-HEMA-Addukt des TDI in Form einer weißen Paste erhält.

### Harzherstellung (b)

100 Teile eines gesättigten Polyesterharzes (L-411, Dynamit Nobel Co.) werden erhitzt und in 116 Teilen Toluol und 116 Teilen Methylethylketon aufgelöst. Die Lösung wird auf 80°C erhitzt und 2,84 Teile Isophorondiisocyanat-Addukt, erhalten gemäß Harzherstellung (a), werden zugesetzt. Weiterhin werden 0,006 Teile Zinnoctylat und 0,006 Teile Hydrochinon zugegeben und die Mischung wird unter einem Stickstoffgasstrom bei 80°C umgesetzt, bis die NCO-Umwandlung mindestens 90% erreicht. Die so erhaltene Harzmasse wird als Harzmasse (b) bezeichnet. Das Molekulargewicht dieses Harzes beträgt 20 600.

### Harzherstellung (c)

291,2 Teile Dimethylterephthalat, 291,2 Teile Dimethylisophthalat, 64,8 Teile Dimethylmaleat, 251,2 Teile Ethylenglykol, 6,48 Teile 1,4-Butandiol, 81,2 Teile 1,3-Butandiol und 4,0 Teile Tetra-n-butyltitanat werden in

ein Reaktionsgefäß gegeben und unter einem Stickstoffgasstrom bei 180°C einer Reaktion unter Entfernung des Methanols unterzogen. Sodann wird das Reaktionsgemisch auf 240 bis 260°C erhitzt und einer Kondensationsreaktion bei vermindertem Druck von 0,5 bis 1 mmHg unterworfen. Dabei erhält man ein lineares, ungesättigtes Polyesterharz mit einem Molekulargewicht von 8000. Dieses Harz wird als Harzkomponente (c) bezeichnet.

#### Harzherstellung (d)

250 Teile NIAX polyol PCP-0200 (Polycaprolacton, hergestellt durch Chisso Corp.), 122,2 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat, 0,024 Teile Hydrochinon und 0,033 Teile Zinnoctylat werden in ein Reaktionsgefäß gegeben, auf 80°C erhitzt und aufgelöst. Sodann tropft man 163,6 Teile TDI zu, während man kühlt, um die Temperatur im Bereich von 80 bis 90°C zu halten. Nach beendetem Zutropfen setzt man die Mischung bei 80°C um, bis die NCO-Umwandlung mindestens 95% erreicht. Die so erhaltene Harzmasse wird als Harzmasse (d) bezeichnet. Das Molekulargewicht des Harzes beträgt 1140. Das Molekulargewicht pro Methacryloylgruppe beträgt bei diesem Harz etwa 600.

#### Harzherstellung (e)

148 Teile Phthalsäureanhydrid, 65 Teile 1,3-Butandiol, 30 Teile Ethylenglykol und 2,5 Teile p-Toluolsulfonsäure werden in ein Reaktionsgefäß gegeben und einer Veresterungsreaktion unter einem Stickstoffgasstrom bei 150°C während 1 h und sodann bei 180°C während 5 h unterworfen. Dann wird die Reaktionsmischung auf 100°C abgekühlt, und es werden 0,3 Teile Hydrochinon und 28 Teile Acrylsäure zugesetzt. Die Mischung wird 15 h einer Veresterungsreaktion unterworfen, wobei man ein

Oligoesteracrylat mit einem Molekulargewicht von 2000 erhält. Die Harzmasse wird als Harzmasse (e) bezeichnet. Das Molekulargewicht pro Acryloylgruppe beträgt bei diesem Harz etwa 650.

#### Harzherstellung (f)

250 Teile Adeka Polyether P-1000 (ein Polyether, hergestellt von Asahi Denka Kogyo K.K.), 65 Teile 2-Hydroxyethylmethacrylat, 0,013 Teile Hydrochinon und 0,017 Teile Zinnoctylat werden in ein Reaktionsgefäß gegeben, auf 80°C erhitzt und aufgelöst. Dann werden 87,0 Teile TDI zugetropft, wobei man kühlt, um die Temperatur in dem Reaktionsgefäß im Bereich von 80 bis 90°C zu halten. Nach beendetem Zutropfen setzt man die Reaktionsmischung bei 80°C um, bis die NCO-Umwandlung mindestens 95% erreicht. Die so erhaltene Harzmasse wird als Harzmasse (f) bezeichnet. Das Molekulargewicht des Harzes beträgt 1610 und das Molekulargewicht pro Methacryloylgruppe etwa 800.

Der in der vorerwähnten Harzmasse oder in einem Gemisch der vorerwähnten Harzmasse mit der vorerwähnten Komponente V zu dispergierende Ruß hat eine durchschnittliche Teilchengröße von 10 bis 300 µm. Er wird in einer Menge von etwa 5 bis etwa 200 Teilen/100 Teile Harzmasse eingesetzt. Unter dem Gesichtspunkt der Lichtdurchlässigkeit wird der Ruß gewöhnlich in einer Menge von mindestens etwa 10 Teilen eingesetzt. Unter dem Gesichtspunkt der antistatischen Eigenschaften kann der Ruß in einer Menge von mindestens 5 Teilen eingesetzt werden. Beispielsweise kann man im Falle einer Kombination einer magnetischen Beschichtung mit einer trockenen Dicke von 3 µm durch Dispersion eines azikularen, magnetischen Legeierungspulvers in der magnetischen Schicht und im Falle

einer Grundierungsbeschichtung mit einer trockenen Dicke von  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  die Lichtdurchlässigkeit auf einen Wert von höchstens 1% herabdrücken, und zwar durch Einverleibung von etwa 10 Gew.Teilen Ruß/100 Gew.Teile Harz. Es wurde ferner gefunden, daß in diesem Falle der Oberflächenwiderstand der magnetischen Beschichtung auf  $10^8$  bis  $10^7\text{ }\Omega/\text{cm}^2$  verringert werden kann im Vergleich zu  $10^{11}\text{ }\Omega/\text{cm}^2$  im Falle einer Grundierungsbeschichtung ohne Ruß.

#### Beispiel 1

40 Teile der vorerwähnten Harzmasse (a), 4 Teile Ruß ( $20\text{ m}/\mu\text{m}$ ) und 60 Teile Lösungsmittel (Toluol/Methylethylketon = 1/1) werden vermischt und zur Lösung gebracht, wobei man eine durch Bestrahlung härthbare Beschichtungsmasse erhält. Diese wird auf eine Polyesterfolie aufgetragen und getrocknet, wobei man eine getrocknete Schicht mit einer Dicke von  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  erhält. Sodann wird eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen durchgeführt, wobei man einen Elektronenstrahlbeschleuniger vom Elektronenvorhang-Typ der ESI Co. verwendet. Die Bestrahlungsdosis beträgt 2 Mrad. Es wird unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Man erhält eine vernetzte, gehärtete Grundierungsbeschichtung.

Sodann wird ein magnetisches Beschichtungsmaterial mit folgender Zusammensetzung aufgetragen und getrocknet. Man erhält eine getrocknete Schicht mit einer Dicke von  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ . Das Produkt wird sodann einer Oberflächenglättungsbehandlung unterworfen und zu einem Videoband mit einer Breite von 1,25 mm geschnitten.



# Herstellung des magnetischen Beschichtungsmaterials

	<u>Teile</u>
Nitrocellulose (H 1/2", Asahi Chemical Industry Co., Ltd.)	8
VAGH (Union Carbide Co.)	10
Urethan-Elastomer (Ester 5703, Goodrich Co.)	9
Methylisobutylketon	150
Cyclohexan	50
Zu der Harzlösung obiger Zusammensetzung gibt man	
Fe-Ni-Co-Legierungspulver	100
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5 $\mu$ m Pulver)	2
Gleitmittel (Silikonöl, modifiziert mit einer höheren Fettsäure)	1
Dispersionsmittel (Sojabohnenöl-gereinigtes Lecithin)	3

Die Gesamtmischung wird 24 h sorgfältig in einer Kugelmühle dispergiert, wobei man eine magnetische Beschichtungsmasse erhält.

<u>B e i s p i e l    2</u>	<u>Teile</u>
Ruß (60 m/ $\mu$ m)	20
Harzmasse (a)	40
Harzmasse (b)	4
Lösungsmittel (Toluol/Methylethylketon = 1/1)	56

Das Gemisch mit dieser Zusammensetzung wird sorgfältig durchmischt und aufgelöst, wobei man ein durch Bestrahlung härtpbares Grundierungs-Beschichtungsmaterial erhält. Dieses Beschichtungsmaterial wird auf eine Polyester-Folie aufgetragen und getrocknet. Sodann erfolgt eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen, und zwar mit Hilfe eines Elektronenstrahlbeschleunigers vom Elektronenvorhang-Typ, hergestellt durch ESI. Die Beschleunigungsspannung beträgt 160 KV. Der Elektrodenstrom beträgt

10 mA und die Bestrahlungsdosis beträgt 3 Mrad. Es wird unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Man erhält eine Beschichtung in Form einer gehärteten Grundierungsbeschichtung. Sodann wird die magnetische Beschichtung gemäß Beispiel 1 aufgebracht.

<u>Beispiel 3</u>	<u>Teile</u>
Ruß (80 m/µm)	10
Harzmasse (c)	7
NK ester-A-4G (Shin Nakamura Kagaku K.K.)	3
Lösungsmittel (Toluol/Methylethylketon = 1/1)	90

Das Gemisch dieser Zusammensetzung wird sorgfältig durchmischt und aufgelöst, wobei man ein durch Bestrahlung härtbares Grundierungsmaterial erhält. Das Beschichtungsmaterial wird auf eine Polyesterfolie aufgetragen und getrocknet, wobei man eine trockene Schichtdicke von 0,2 µm erhält. Sodann wird eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen durchgeführt. Es wird eine Bestrahlungsdosis von 5 Mrad gewählt. Es wird unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Man erhält eine vernetzte Grundierungsbeschichtung. Sodann wird die magnetische Beschichtung gemäß Beispiel 1 aufgebracht. Man erhält auf diese Weise ein Videoband.

<u>Beispiel 4</u>	<u>Teile</u>
Ruß (30 m/µm)	5
Harzmasse (b)	6
Harzmasse (e)	3
1,6-Hexanglykol-diacrylat	1
Lösungsmittel(Toluol/Methylethylketon=1/1)	90

Das Gemisch dieser Zusammensetzung wird sorgfältig durchmischt und aufgelöst, wobei man ein durch Bestrahlung

härthbares Grundierungsmaterial erhält. Das Beschichtungsmaterial wird auf eine Polyesterfolie aufgetragen und getrocknet, wobei man eine trockene Schichtdicke von  $0,1 \mu\text{m}$  erhält. Dann erfolgt eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen, wobei man eine Bestrahlungsdosis von 2 Mrad wählt und unter einer Stickstoffatmosphäre arbeitet. Man erhält eine vernetzte, gehärtete Grundierungsbeschichtung. Hierauf wird dann die folgende magnetische Schicht aufgebracht.

(Durch Bestrahlung härthbare Magnetschicht)

	Teile
Magnetpulver (Eisenoxid mit adsorbiertem Co; Länge: $0,3 \mu\text{m}$ ; Durchmesser: $0,04 \mu\text{m}$ ; HC: 1100 Oe)	100
Dispersionsmittel (Ölsäure)	2
Lösungsmittel (Methylethylketon/Toluol=50/50)	100

Die obige Masse wird 3 h in einem Hochleistungsmischer gemischt und dann mit der folgenden Masse vermischt:

	Teile
Polyesterurethan-Oligomeres mit einer acrylischen Doppelbindung	10
Vinilite VAGH	5
Polyetherurethan-Oligomeres mit einer acrylischen Doppelbindung	10
Lösungsmittel (Methylethylketon/Toluol=50/50)	200
Höhere Fettsäure (Myristinsäure)	3

Man erhält ein magnetisches Beschichtungsmaterial auf gleiche Weise wie in Beispiel 1. Dieses magnetische Beschichtungsmaterial wird auf gleiche Weise aufgebracht, gefolgt von einer Oberflächenglättungsbehandlung. Zur Härtung der Beschichtung erfolgt eine Bestrahlung mit Elektronenstrahlen, und zwar bei einer Beschleunigungsspannung von 150 KeV, einem Elektrodenstrom von 10 mA und einer absorbierten Dosis von 5 Mrad, wobei man unter einer Stickstoffatmosphäre arbeitet.

Vergleichsbeispiel 1

	<u>Teile</u>
Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisat (VAGH, Union Carbide Co.)	10
Lösungsmittel(Toluol/Methylethylketon=1/1)	90

Es wird ein Videoband hergestellt, indem man gemäß Beispiel 1 eine Magnetschicht bildet, wobei jedoch ein durch Mischen und Auflösen der obigen Masse erhaltenes Beschichtungsmaterial auf eine Polyesterfolie aufgebracht und unter Bildung einer Grundierungsbeschichtung mit einer Dicke von 0,1  $\mu$ m getrocknet wird.

Vergleichsbeispiel 2

	<u>Teile</u>
Harzmasse (a)	50
Lösungsmittel(Toluol/Methylethylketon=1/1)	50

Die obige Masse wird vermischt und aufgelöst, wobei man ein durch Strahlung härtbares Beschichtungsmaterial erhält. Dann wird ein Videoband gemäß Beispiel 1 hergestellt.

Bei Proben gemäß den Beispielen 1 bis 4 und den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wird die Ablösefestigkeit der Beschichtungen gemessen sowie die Videoempfindlichkeit (RF 4 MHz), und zwar mit Hilfe eines VHS-Geräts. Die dabei erhaltenen Ergebnisse finden sich in Tabelle 1.

Was die Haftfestigkeit anbelangt, so hat jede Probe mit einer Grundierungsbeschichtung eine größere Haftfestigkeit als die Vergleichsbeispiele 1 und 2, bei der kein Ruß einverleibt wurde.

Was die Lichtdurchlässigkeit anbetrifft, so hat jede Probe der Erfindung eine Lichtdurchlässigkeit von nicht

05-08-04

3428943

28  
- 26 -

mehr als 0,5%. Dies bedeutet, daß die Lichtdurchlässigkeit beträchtlich kleiner ist als bei den Vergleichsproben 1 und 2.

Ferner liegt der Oberflächenwiderstand der magnetischen Schicht im Bereich von  $10^7$  bis  $10^8 \Omega/\text{cm}^2$ . Man erkennt anhand der Anzahl der Signalausfälle, daß die erfindungsgemäßen Proben den Vergleichsproben deutlich überlegen sind.

Die Ausfälle werden bei einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  unter einer relativen Feuchtigkeit von 60% gemessen.

Erfindungsgemäß wird die elektrische Leitfähigkeit nur der Grundierungsbeschichtung verliehen, ohne daß die freiliegende Fläche des Aufzeichnungsmediums eine elektrische Leitfähigkeitsbehandlung erfährt. Hierdurch können die elektrostatischen Aufladungen beträchtlich verringert werden und der Bandwickelzustand kann verbessert werden. Eine Stufe der Aufbringung einer rückwärtigen Schicht oder einer Oberflächendeckschicht kann vermieden werden.

08.08.84

- 29 -  
- 27 -

3428943

Tabelle 1

	Elektrischer Widerstand $\Omega / \text{cm}^2$	Ausfälle in Mal	100fach Bedingungen	Bandwickel- bedingungen während des Laufs	Bandwickel- bedingungen während des Laufs	Haftung (g)	Prozentuale Lichtdurch- lässigkeit
Beisp. 1	$6 \times 10^7$	50	80	gut	gut	105	0,3
"	$2 \times 10^7$	40	80	gut	gut	115	0,4
"	$3 \times 10^7$	60	90	gut	gut	115	0,2
"	$1 \times 10^8$	50	80	gut	gut	120	0,1
VglB. 1	$1 \times 10^{11}$	200	500	schlecht	schlecht	120	3,8
"	$2 \times 10^{11}$	250	600	schlecht	schlecht	140	1,5